

## РАФИНИРОВАНИЕ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОКСИЛИРОВАННОГО АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

© 2021 Н. Izza<sup>1,\*</sup>, М. Korichi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ Ouargla, Fac. des Sciences Appliquées, Lab. Génie des Procédés, BP 511 Ouargla, Algérie

<sup>2</sup> Univ Ouargla, Fac. des Sciences Appliquées, Dept. de Génie des Procédés, Lab. Dynamique, Interactions et Réactivité des Systèmes, BP 511 Ouargla, Algérie

\*E-mail: [hidaya\\_iza@yahoo.fr](mailto:hidaya_iza@yahoo.fr)

Поступила в редакцию 11 мая 2020 г.

После доработки 11 сентября 2020 г.

Принята к публикации 12 декабря 2020 г.

Исследовано получение легкого смазочного масла посредством фурфурольной экстракции с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ) в качестве добавки с последующей депарафинизацией мочевиной. Содержащиеся в смазочном масле ароматические углеводороды экстрагировали при различных температурах от 60 до 70°C, используя ПАВ с разными концентрациями (от 0.01 до 0.1 мас. %).

Детально изучены рабочие условия образования аддукта мочевины с *n*-парафинами. В качестве активатора и растворителя при депарафинизации были использованы ацетон и бензин. Чтобы показать влияние рабочих условий, были определены температура застывания, индекс вязкости и выход масла, производимого на разных стадиях. Для экстракции, проводимой при температуре 70°C, качество очищенного продукта (рафината) было получено с увеличением выхода на 13.41 мас. % за счет использования сульфата натрия лаурилового эфира SLES в концентрации 0.1 мас. %. Согласно результатам экспериментальных исследований, полученным при депарафинизации, с увеличением количества мочевины выход продуктов депарафинизации уменьшается, а выход нормальных парафинов увеличивается. Депарафинизация мочевины оказывает большее влияние на температуру застывания фракций с низкой вязкостью, поскольку образование аддукта является для *n*-парафинов селективным.

**Ключевые слова:** депарафинизация мочевины, легкое смазочное масло, *n*-парафины, этоксилированное анионное ПАВ, экстракция

**DOI:** 10.31857/S0028242121020143

### Список обозначений

Mw	средняя молекулярная масса
SG	плотность (20°C)
VI	индекс вязкости
RI	показатель преломления
SPD	веретенное (легкое смазочное) масло
SLES	сульфат натрия лаурилового эфира
R	фаза рафината
E	фаза экстракта

При производстве обычных смазочных масел в основном используется следующая технология разделения: рафинирование растворителем для корректировки индекса вязкости VI и улучшения реакции базового масла на окисление; депарафинизация растворителем так, чтобы базовый компонент оставался жидким при зимних температурах; «окончательная обработка» для достижения реального улучшения качества [1]. При обработке смазочного масла используется процесс экстракции растворителем для удаления нежелательных компонентов, таких как ароматические углеводороды и другие материалы с низким индексом вязкости.

В настоящее время в процессах экстракции используются следующие основные растворители: *N*-метил-2-пирролидон и фурфурол, реже – фенол и жидкий диоксид серы [1, 2]. Фурфурол — один из наиболее широко используемых растворителей, поскольку его селективность по отношению к ароматическим соединениям достаточно высока и медленно снижается при повышении температуры [3, 4]. Использование второго растворителя в жидкостной экстракции – обычная практика при разделении процессов. Он может увеличить выход экстракции за счет образования комплекса рафинат–растворитель; при этом смесь достигает равновесного состояния за более короткое время. Кроме того, при использовании второго растворителя может повышаться чистота экстракта. По этой причине второй растворитель должен иметь более высокую растворимость в одном из экстрактов или в фазах рафината [5].

В более ранних работах Lukic J., Li P. и Audeh С.А. [6–8] проводились исследования по использованию ПАВ в качестве добавки в жидкостной экстракции при производстве смазочного масла. Так, например, в работе [8] был открыт улучшенный процесс фурфурольной экстракции для основы смазочного масла. Данный процесс экстракции содержит материал ароматического типа, когда к фурфуролу добавляются деэмульгаторы для облегчения разделения фаз и селективности. Это измеряется показателем преломления рафината. Авторы предложили широкий выбор ПАВ. Наиболее часто используемые ПАВ имеют следующую формулу:  $R\text{-CONH-CH}_2\text{CH}_2\text{SONa}$ . Результаты исследования с использованием додецилбензоата натрия показывают, что проведение экстракции при температуре 338.70 К и добавление к фурфуролу ПАВ в концентрации 0.04 мас. % обеспечивает более эффективное действие фурфуrolа, чем при использовании одного фурфуrolа. Это привело к увеличению выхода рафината более чем на 4% по объему при том же показателе преломления рафината. Следовательно, выход рафината увеличивается при сохранении того же его качества.

Чтобы оценить качество экстракции с учетом влияния различных параметров (количество растворителя, температура, концентрация ПАВ), определить выход смазочных масел и узнать характеристики последних, в лаборатории была проведена

простая контактная экстракция с использованием масляного дистиллята и раствора растворителя с различными концентрациями ПАВ. Для повышения процента выхода рафината в наших исследованиях предлагалось использовать в качестве добавки этоксилированное анионное ПАВ – сульфат лаурилового эфира натрия (SLES), который добавляли в различных концентрациях к фурфуролу для повышения процента выхода рафината [9, 10].

Депарафинизация – важный метод удаления парафина из сырья в температурном диапазоне желаемой точки застывания [11–13]. Для этого существуют три типа процессов. Первый процесс – депарафинизация растворителем, при которой масляная часть разбавляется органическими растворителями. Второй процесс – каталитическая депарафинизация, представляющая собой селективный гидрокрекинг для расщепления молекул парафина на легкие углеводороды. Третий процесс – депарафинизация мочевиной (карбамидная депарафинизация). Авторы [14–17] случайно обнаружили, что мочевина и органические молекулы с прямой цепью, такие как *n*-парафины, а также соединения со слегка разветвленной цепью, при комнатной температуре образуют нерастворимые молекулярные комплексы – аддукты. Эти комплексы впоследствии могут быть подвержены термическому разложению для регенерации *n*-парафина и мочевины.

В предыдущих исследованиях изучалось извлечение *n*-парафина из нефтяного сырья с помощью неподвижного слоя мочевины. Так, Matishev V.A. с соавт. [18] изучали динамику извлечения *n*-нонана из раствора мезитилена с использованием кристаллической мочевины в неподвижном слое, исследуя влияние отношения высоты слоя к его диаметру и скорости потока исходного материала в расчете на концентрацию *n*-нонана в выходящем из слоя потоке при прорыве. Makin E.C. и др. [19] исследовали эффективность кристаллической мочевины в неподвижном слое для выделения *n*-парафинов  $C_{10}\text{-}C_{20}$  из керосиновых нефтяных фракций. Hassan N.M. [20] также показал, что твердую кристаллическую мочевину можно использовать для адсорбционного разделения *n*-парафинов, хотя его данные о равновесии для обоснования механизма адсорбции очень ограничены. Приведены данные по равновесию для адсорбции *n*-парафинов с ма-

**Таблица 1.** Физические свойства поставляемого фурфурола и веретенного масла

Характеристики	Фурфурол	Веретенное масло
Плотность (20°C), г/мл	1.1598	0.8696
Вязкость, сСт		
25°C	1.49	
37.8°C	–	10.5
98.9°C	–	2.36
Средняя молекулярная масса, г/моль	96.1	259.1
Температура застывания, °C	–	9
Показатель преломления	1.5261	1.4913
Температура вспышки, °C	61.7	172
Содержание серы, мас. %	–	0.210
Цвет	–	< 1.5 <sup>a</sup>
УФ-спектрофотометрич. анализ, %		
моноароматические соединения	–	14.59
диароматические соединения	–	5.15
полиароматические соединения	–	3.47
Всего ароматических соединений	–	23.21
Насыщенные углеводороды	–	76.79

<sup>a</sup> Определение цвета продуктов проводилось с помощью сравнительного колориметра. Образец жидкости сравнивают по прозрачности со стандартами цветного стекла. Шкала варьируется от 0.5 до 8 с шагом 0.5 от самого светлого до самого темного.

лой и средней длиной цепи из раствора изооктана на кристаллической мочеvine. Перед образованием аддукта масло, застывающее при низких температурах, обычно разбавляют подходящим растворителем, чтобы снизить его вязкость. Кроме того, для образования аддукта используют смачивающие вещества (активаторы) для исключения влияния примесей, мешающих образованию аддукта. Некоторые растворители используют одновременно как разбавители и как активаторы. Мочевина, реагирующая с *n*-парафинами, добавляется либо в твердом виде, либо в виде раствора. Подходящими растворителями для мочевины являются вода и спирты, содержащие небольшое количество атомов углерода, такие как метанол и изопропанол. В нашем исследовании была изучена депарафинизация различных рафинатов, полученных экстракцией, с использованием адсорбции длинноцепочечного *n*-парафина на кристаллической мочеvine [21].

Цель работы – изучение последствий добавления этоксилированного анионного ПАВ (SLES) во фракцию легкого смазочного (веретенного) масла в процессе экстракции растворителем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Веретенное масло (SPD) и фурфурол были предоставлены НПЗ г. Арзев (Arzew,

Алжир). Исходное сырье для установки вакуумной перегонки – атмосферный остаток, полученный из легкой сырой нефти с месторождения Хасси Мессауд (Hassi Messaoud). Их физические свойства перечислены в табл. 1. Мочевина и ацетон были приобретены у компании Fluka. Сульфат лаурилового эфира натрия (SLES, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>–OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSONa) с 70%-ным содержанием активного вещества был предоставлен компанией Galaxy Surfactants Ltd. под торговой маркой Galaxy LES 70. Растворы ПАВ готовили на растворителе, в качестве которого был использован фурфурол. Бензин, используемый в качестве растворителя для депарафинизации, был предоставлен нефтеперерабатывающим заводом Хасси Мессауд.

**Получение базового смазочного масла.** Для очистки масляной фракции, содержащей нефилтрующий парафин, использовалась следующая последовательность методов очистки: экстракция растворителем; последующая депарафинизация растворителем.

**Реализация методов.** В настоящей работе была использована лабораторная экстракционная установка для депарафинизации исходного сырья – фурфурол-рафинированного смазочного масла – путем образования аддукта *n*-парафиновых компонентов с мочевиной. Результаты экспери-

**Таблица 2.** Условия, используемые в процедуре экстракции

R	SPD	Фурфурол	SLES	T, °C
R1	100	100	0	60
R2	100	100	0.01	60
R3	100	100	0.05	60
R4	100	100	0.1	60
R5	100	100	0.0	70
R6	100	100	0.01	70
R7	100	100	0.05	70
R8	100	100	0.1	70

ментального исследования были получены при использовании цилиндрического стеклянного реактора объемом 0.5 л, оснащенного мешалкой.

*Метод экстракции растворителем.* Сырье и растворитель находились в хорошем контакте благодаря непрерывному перемешиванию в течение 1 ч при частоте вращения мешалки 450 об./мин. После операции перемешивания фазы отстаивали еще в течение часа. Две фазы были взвешены, чтобы обеспечить сходимость баланса материалов. Растворитель удаляли из фаз экстракта и рафината, промывая их шесть раз горячей дистиллированной водой. Затем они были подвергнуты сушке над безводным хлоридом кальция. Фазы очищенного рафината и экстракта взвешивали и определяли выход рафината. В табл. 2 приведены стандартные экспериментальные условия экстракции.

*Метод депарафинизации мочевиной.* Температуру термостата ванны поддерживали на уровне 50°C. В реактор были загружены: фракция депарафинизации, активатор, растворитель и мочевина. Для увеличения скорости комплексообразования и выхода парафинов при депарафинизации использовали ацетон в качестве активатора (добавляли в реактор). Бензин (фракция с температурой 60–110°C) использовали в качестве растворителя с целью снижения вязкости получаемой смеси. Затем подсоединяли мешалку реактора и устанавливали скорость вращения 5000 об./мин. Процесс депарафинизации проходил при температуре 50°C в течение 45 мин. Затем останавливали мешалку и выгружали образовавшуюся смесь в фильтрующую воронку.

Фильтрацию смеси (комплекс – депарафинизированный продукт – растворитель – активатор) осуществляли с помощью вакуумного фильтра: комплекс промывали на фильтре с использованием холодного растворителя для удаления непарафи-

новых углеводородов, извлеченных комплексом. Количество растворителя для промывки составляло от 100 до 150 мас. % по отношению к фракции, подлежащей депарафинизации. Комплекс, полученный на фильтре, или аддукт, спрессовывали между фильтрующими слоями для удаления жидких продуктов, после чего комплекс взвешивали. Фильтрат (растворитель + депарафинированное масло) смешивали с равным объемом воды для удаления мочевины и спирта из фильтрата. Смесь разделяли в делительной воронке на два слоя: верхний (продукт депарафинизации с растворителем) и внутренний (растворитель аддукта в смеси бензин-вода). Депарафинированное масло обезвоживалось за счет снижения содержания кальция. Извлечение растворителя проводили в роторном испарителе (растворитель + депарафинированная фракция), после чего взвешивали количество депарафинированной фракции. Комплекс разлагали при температуре от 70 до 80°C водой, предварительно нагретой до 90°C; количество использованной воды составляло 150 мас. %. Горячий парафин отделяли от воды с помощью делительной воронки. Затем парафин взвешивали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние добавки на жидкостную экстракцию.** Характеристика физических свойств полученных продуктов и исходных материалов была дана в соответствии со стандартными методами Американского общества испытаний и материалов (ASTM) [22]. Экспериментальные данные по физико-химическим свойствам рафинатов и экстрактов представлены в табл. 3 при различных концентрациях SLES и различных температурах.

Как показано в табл. 3, добавление SLES в небольших количествах влияет на выход рафината

**Таблица 3.** Физико-химические свойства рафинатов и экстрактов

Параметр	Выход, %	Показатель преломления, RI, 20°C	Плотность, SG, г/мл	Кинематическая вязкость при 40°C, сСт	Кинематическая вязкость при 100°C, сСт	Молекулярная масса, Mw, г/моль	Индекс вязкости, VI	Температура застывания, °C	Анилиновая точка, °C	Цвет	Содержание серы, мас. %
SPD	100	1.4913	0.8696	10.49	2.36	259	120	9	74	<1.5	0.210
R1	67.71	1.4810	0.8584	10.17	2.46	276	146	11	88	<0.5	0.104
E1	32.29	1.5475	0.9563	18.13	2.66	315	27	–	–	<6.5	0.561
R2	73.81	1.4810	0.8586	10.12	2.50	277	151	9	90	<0.5	0.129
E2	26.19	1.5280	0.9339	12.70	2.27	278	51	–	–	3.5	0.424
R3	72.00	1.4810	0.8583	10.13	2.36	275	128	10	90	0.5	0.105
E3	28	1.5220	0.9248	12.47	2.26	275	85	–	–	2.5	0.300
R4	67.71	1.4809	0.8582	10.22	2.49	273	129	9	89	<0.5	0.124
E4	32.28	1.5235	0.9301	12.42	2.34	291	33	–	–	3	0.317
R5	63.54	1.4809	0.8590	10.13	2.52	258	149	8	86	0.5	0.093
E5	36.46	1.5465	0.9613	14.99	2.30	305	11	–	–	>8	0.426
R6	71.42	1.4810	0.8574	10.19	2.53	270	151	10	90	<0.5	0.109
E6	28.57	1.5191	0.9218	12.23	2.27	272	38	–	–	2.5	0.318
R7	70.00	1.4808	0.8591	10.17	2.46	271	132	8	88	1	0.109
E7	30	1.5192	0.9225	12.81	2.32	290	47	–	–	2.5	0.300
R8	76.94	1.4810	0.8610	10.22	2.49	273	165	9	86	<0.5	0.136
E8	23.05	1.5175	0.9177	12.36	2.27	278	81	–	–	2.5	0.367

при различных условиях экстракции. При 60°C и без ПАВ выход рафината составил 67.71 мас. % от дистиллята. В присутствии ПАВ выход увеличился до 73.81 мас. %. Изменение концентрации добавленного ПАВ с 0.01 до 0.1 мас. % не приводит к дальнейшему увеличению выхода рафината: при концентрации SLES 0.01% выход рафината увеличился на 6 мас. %; увеличение концентрации SLES до 0.1 мас. % в фурфуроле к дальнейшему улучшению выхода рафината не привело. Данные также показывают дополнительное влияние SLES на выход и селективность в рафинатной фазе: при более высоких температурах растворимость парафиновых и нефтяных углеводородов в растворителе увеличивается. Данные показывают уменьшение избирательности при повышении температуры. При добавлении SLES к растворителю селективность растворителя по отношению к ароматическим соединениям увеличивалась. Добавление SLES может увеличить содержание ароматических веществ в фазе экстракта. При более высоких температурах селективность фурфурола снижается; по этой при-

чине в фазе экстракта может быть получен более высокий процент парафиновых и нефтяных углеводородов.

**Влияние добавления SLES на характеристики рафината и экстракта.** Относительную молекулярную массу оценивали по кинематической вязкости при 40 и 100°C. Использовался метод, описанный в ASTM D 2502 [22]. Затем из таблицы, приведенной в ASTM D 2502, получали функцию  $H$  вязкости при 40°C. Полученное значение  $H$  и вязкость при 100°C использовали для оценки молекулярной массы по графику корреляции ASTM D 2502.

В табл. 3 также показаны значения молекулярной массы фаз экстракта и рафината при различных температурах и концентрациях SLES. Было обнаружено, что использование оптимального значения SLES и температуры приводит к максимальным молекулярным массам рафинатной фазы. В фазе экстракта молекулярная масса была выше по сравнению с фазой рафината. Можно заметить, что показатель преломления экстрактов выше, чем

**Таблица 4.** Полученный выход парафина как функция отношения масс мочевины и веретенного масла (SPD)

Характеристики	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/10			
	SPD1	SPD2	SPD3	SPD4
Мочевина, г	10	15	20	30
Выход депарафинированного масла, %	92.43	87.14	85.71	84.28
Выход парафина, %	4.57	7.14	11.43	11.29
Соотношение аддукт/парафин	4.13	4.1	3.41	4.87
Плотность, г/мл	0.8679	0.8805	0.8692	0.8752
Температура застывания, °С	4	6	9	9

**Таблица 5.** Выход парафина в зависимости от отношения масс мочевины и рафината

Характеристики	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 25/10			
	R1	R3	R5	R8
Мочевина, г	5	3,5	4,5	10
Выход депарафинированного масла, %	86.57	88.57	87.86	87.14
Выход парафина, %	6.51	3.86	6.14	7.43
Соотношение аддукт/парафин	2.08	1.8	2.05	2.92
Плотность, г/мл	0.8659	0.8652	0.8656	0.8661
Температура застывания, °С	+6	+6	+9	+6
Индекс вязкости	95	104	70	86
Цвет	1	1	1	1

у рафинатов, так как чем ниже показатель преломления, тем выше качество. Индекс вязкости — важное свойство смазочных масел. Он характеризует их работу при высоких температурах. Все рафинаты имеют очень высокий индекс вязкости по сравнению с экстрактами и необработанным маслом. Рафинаты имеют высокий индекс вязкости, достигающий 170. Масла с высоким содержанием ароматических веществ, такие как экстракты, имеют низкий индекс вязкости, с нижним пределом 10. Можно сделать вывод, что добавление ПАВ положительно влияет на качество рафината. Результат был лучше, когда концентрация ПАВ в фурфуроле составляла 0.1 мас. %. При этом индекс вязкости составлял 165, тогда как индекс вязкости масла был равен 120. Увеличение индекса вязкости рафината по сравнению с маслом указывает на хорошее разделение ароматических углеводородов. Полученный без добавления ПАВ рафинат имеет индекс вязкости 149. При температуре экстракции 60°C и низкой концентрации ПАВ наблюдалось увеличение индекса вязкости рафината. Результат был лучше, если концентрация ПАВ в фурфуроле составляла 0.01 мас. %, при этом индекс вязкости составлял 151. Рафинат, полученный без добавления активного ПАВ, имел индекс вязкости 146. Рафи-

наты с меньшим содержанием ароматических соединений имеют самые высокие анилиновые точки, потому что общая смешиваемость масла с анилином существенно зависит от структурной природы масла. Масла с высоким содержанием ароматических углеводородов имеют очень низкую анилиновую точку. Процесс экстракции фурфуролом не только удаляет ароматические углеводороды, но также извлекает определенное количество гетероатомных соединений, содержащихся в масле; сера связывается с некоторыми ароматическими соединениями, поэтому запах и цвет масла улучшаются. Максимальное количество серы, удаленной из рафинатов, составило 38.64 мас. %.

**Депарафинизация полученных рафинатов.** Полученные различные рафинаты депарафинизировали с помощью мочевины, чтобы можно было оценить требуемые характеристики масел, обработанных растворителем, которые являются наиболее важными – температуру застывания и индекс вязкости. Депарафинизация используемого в качестве сырья веретенного масла, характеристики которого были определены, осуществлялась без обработки растворителем. В табл. 4–7 показано влияние депарафинизации на выход парафина и отношение массы комплекса к массе полученного парафина.

**Таблица 7.** Выход парафина в зависимости от отношения масс мочевины и рафината

Характеристики	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/10.			
	R8	R4	R2	R7
Мочевина, г	15	20	25	30
Выход депарафинированного масла, %	74.29	73.57	63.57	82.86
Выход парафина, %	17.14	18.29	28.14	13.57
Соотношение аддукт/парафин	2.25	2.54	2.56	4.15
Плотность, г/мл	0.8649	0.8682	0.8628	0.8662
Температура застывания, °С	-2	-7	-5	-9
Индекс вязкости	80	62	76	53
Цвет	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5

**Таблица 6.** Выход парафина в зависимости от отношения масс мочевины и рафината

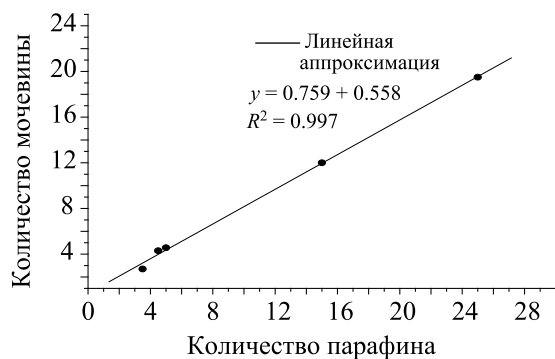
Характеристики	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/50			
	R6	R8	R4	R2
Мочевина, г	10	20	30	60
Выход депарафинированного масла, %	90.9	79	82.75	72.5
Выход парафина, %	3.5	12	10	19.25
Соотношение аддукт/парафин	4	2.66	2.54	4.18
Плотность, г/мл	0.8642	0.8676	0.8662	0.8692
Температура застывания, °С	+8	+3	+5	-3
Индекс вязкости	109	84	80	77
Цвет	1	1	1	1

Образование комплекса мочевины – как физический, так и химический процесс. Он подчиняется законам адсорбции и химических реакций. Реакция комплексобразования представляет собой экзотермическую реакцию, в которой наблюдалось повышение температуры на 5°С при условии, что температура поддерживалась на уровне 50°С, что также зависит от активности реакции. В зависимости от полученных экспериментальных данных для каждого типа сырья необходимо брать оптимальное количество мочевины. По мере увеличения количества мочевины выход продуктов депарафинизации уменьшается, и, следовательно, выход линейных парафинов снова увеличивается. Примечательно, что после депарафинизации температура застывания депарафинированных масел варьируется в зависимости от типа обрабатываемого масла. Депарафинизация веретенного масла мочевиной привела к очень низкому выходу парафина, но также и к более низкой температуре застывания. Ароматические углеводороды известны своей более низкой температурой замерзания по сравнению с парафинами. Уменьшение количества парафинов в веретенном масле увеличило концентрацию арома-

тических углеводородов и, как следствие, привело к значительному снижению температуры застывания. Удаление парафинов в количестве 11.43 мас. % позволило получить температуру застывания -9°С.

Парафины характеризуются очень высоким индексом вязкости, до 180. Вязкость является очень важным фактором при производстве смазочных масел, от которого зависит правильное функционирование оборудования. Из табл. 4 видно, что индекс вязкости SPD уменьшается по мере удаления парафинов; при температуре застывания -9°С индекс вязкости SPD4 составил 62 с выходом 84.28 мас. %.

Растворители не влияют на результаты депарафинизации, однако большое количество растворителя снижает скорость образования комплексов. Увеличение выхода парафина наблюдалось с увеличением количества мочевины для всех использованных рафинатов. Максимальный полученный выход парафина составил 7.4 мас. % при количестве мочевины 14.29 мас. %, что соответствует примерно трем частям по массе комплекса по отношению к массе парафина. Чем больше количество мочевины, тем больше требуется активатора. Дан-



Корреляция между массовым количеством парафина и количеством мочевины.

ные, представленные в табл. 5, показывают, что все депарафинированные рафинаты имеют высокую температуру застывания. Чем выше индекс вязкости и ниже температура застывания, тем выше качество масла. Индекс вязкости этих рафинатов относительно высок, но, к сожалению, их температура застывания также относительно высока. Количество удаленного парафина оказалось недостаточным для достижения необходимого качества масла.

Как показано в табл. 6, рафинаты R2, R4, R6 и R8 депарафинировали с использованием различных количеств мочевины и соотношения активатор/растворитель 80/50. Депарафинизация рафината R8 с использованием мочевины в количестве 20 мас. % удаляет 12% по массе парафина. У рафината R4 наблюдалось уменьшение выхода парафина на 10 мас. % при использовании 30 мас. % мочевины. Самый высокий выход парафина составил 19.25 мас. % при использовании 60 мас. % мочевины; масса полученного комплекса примерно в 4 раза превысила массу парафина. Результаты ясно показывают, что выход парафина зависит от качества рафинатов. Для того чтобы улучшить температуру застывания депарафинированных рафинатов, были увеличены соотношения мочевина/сырье и активатор/растворитель. Результаты показывают, что только депарафинизация рафината R2 дает температуру застывания  $-2^{\circ}\text{C}$  при степени удаления парафина 19.5 мас. % по сравнению со 100% сырья. Однако этого значения все еще недостаточно для достижения необходимого качества масла. Согласно табл. 3, с точки зрения качества готового базового масла, полученные масла будут ранжироваться в порядке возрастания следующим образом: R2 > R8 > R4 > R6. При температуре застывания

$-3^{\circ}\text{C}$  индекс вязкости R2 составляет 77 при выходе 72.5 мас. %.

Эксперименты проводились с повышенными количествами ацетона, который, как было замечено, способствует депарафинизации рафинатов. Максимальное количество полученного парафина составило 28.14 мас. % при количестве мочевины 35.71 мас. % и соотношении массы комплекса к массе парафина 2.56. Уменьшение количества парафина на 13.57 мас. % наблюдалось у рафината R7 при количестве мочевины 42.86 мас. %. Это показывает, что качество рафината влияет на эффективность депарафинизации, поэтому присутствие ароматических углеводородов снижает скорость образования комплекса. Для получения более приемлемых результатов был проведен другой эксперимент, в котором увеличивалось количество активатора при сохранении неизменным количества растворителя. Данные, представленные в табл. 7, показывают, что все депарафинированные рафинаты имеют температуру застывания ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Для рафинатов низкого качества, таких как R4 и R7, массовая доля удаленного парафина составляет 18.29 и 13.57% по весу с температурой застывания  $-7$  и  $-9^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Для рафинатов хорошего качества, таких как R2 и R8, степень удаления парафина составляет 19.7 и 17.14 мас. % с температурой застывания  $-5$  и  $-2^{\circ}\text{C}$ , соответственно. По сравнению с результатами, полученными для депарафинированного веретенного масла в тех же условиях, можно видеть, что присутствие ароматических углеводородов в сырье снижает температуру застывания. Для достижения самой низкой температуры застывания в депарафинированном сырье с высоким содержанием ароматических соединений необходимо удалить значительное количество парафина. С точки зрения качества готового базового масла полученные масла можно классифицировать в порядке возрастания следующим образом: R2 > R4 > R8 > R7. При температуре застывания  $-5^{\circ}\text{C}$  индекс вязкости R2 составил 76 с выходом рафината 63.29 мас. %.

**Связь между массой парафина и массой мочевины.** По всем полученным результатам можно коррелировать массу парафина. Для этого были выбраны результаты, масса парафина в которых составляет примерно половину массы комплекса, как показано на рисунке.



Для определения корреляции параметров модели, массы мочевины и массы парафина, выраженной следующей формулой, был использован линейный регрессионный анализ [уравнение (1)]:

$$m_{\text{paraffin}} = 0.759m_{\text{urea}} + 0.558; R^2 = 0.997. \quad (1)$$

Для удаления 1 г парафина из депарафинизированного масла требуется 0.558 г мочевины. Учитывая, что молекулярная масса масла составляет около 277 г/моль, линейное уравнение (2) выражается как функция числа молей:

$$n_{\text{paraffin}} = 0.16n_{\text{urea}} + 0.002. \quad (2)$$

Для удаления 1 моля парафина из веретенного масла, требуется 6 молей мочевины.

Таким образом, изучение результатов экспериментов, проведенных с атмосферным остатком, полученным из легкой сырой нефти, с целью создания смазочных материалов, которые могут входить в диапазон веретенных масел, позволило определить следующее:

– добавление сульфата лаурилового эфира натрия к растворителю может способствовать разделению фаз и, следовательно, увеличению выхода рафината;

– распределение различных углеводородных компонентов масляной смеси между двумя фазами важно: растворенное вещество лучше экстрагируется, когда оно имеет большее количество конденсированных ароматических колец;

– эффективность депарафинизации зависит от природы сырья; у фракции веретенного масла, не обработанной растворителем, эффективность снижается;

– депарафинизация мочевины оказывает большее влияние на температуру застывания фракций с более низкой вязкостью, поскольку образование аддукта является селективным для *n*-парафинов;

– установленная корреляция позволяет спрогнозировать количество мочевины, необходимое для удаления желаемого количества парафина.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность НПЗ г. Арзев и Хасси Мессауд (Алжир) за предоставленные материалы и контрольно-измерительные приборы.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

H. Izza, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-1803-8157>

M. Korichi, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6608-4433>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKetta John J.*, Encyclopedia of chemical processing and design. New York: Marcel Dekker Inc, 1989.
2. *Nelson W.L.* Petroleum Refining Engineering. New York: McGraw-Hill Inc., 1978.
3. *Zaglyadova S.V., Antonov S.A., Maslov I.A., Kitova M.V., Rudyak K.B., Leimeter T.D.* Technologies for producing of environmentally safe process oils // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 1105–1114. <https://doi.org/10.1134/S0965544117120167>
4. *Jones D.S.J., Treese S.A.* Non-energy refineries in petroleum processing. In: Treese S., Jones D., Pujado P. (Eds.) Handbook of Petroleum Processing. Cham : Springer, 2015. P. 1–33.
5. *Fakhr Hoseini S.M., Hatamipour M.S., Tavakkoli T., Montahaee A.* Experimental liquid–liquid equilibrium of (lube cut + furfural + 2,2,4-tri-methyl pentane) ternary system from  $T = 323.15\text{--}343.15\text{ K}$  and simulation with NRTL // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 20. P. 9325–9330. <https://doi.org/10.1021/ie9003267>
6. *Lukić J., Orlović A., Spitteller M., Jovanović J., Skala D.* Re-refining of waste mineral insulating oil by extraction with N-methyl-2-pyrrolidone // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 51. № 2. P. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.029>
7. *Li P., SenGupta A.K.* Entropy-driven selective ion exchange for aromatic ions and the role of cosolvents // Colloids Surf. A. 2001. V. 191. № 1–2. P. 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00769-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00769-5)
8. *Audeh C.A., Heilweil I.J., White J.R., Yan T.Y.* Solvent extraction production of lube oil fractions // Patent US № 4381234. 1983.
9. *Izza H., Korichi M.* The effect of surfactant on selectivity in the extraction of aromatic hydrocarbons from the lube oil // Arab. J. Sci. Eng. 2016. Vol. 41. P. 2623–2629. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2121-7>
10. *Izza H., Korichi M.* Extraction of aromatic from lube oil using a surfactant as an additive // Petrol. Sci. Technol. 2017. V. 35. № 2. P. 201–205. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1244547>

11. *Sequeira A.* Lubricant Base Oil and Wax Processing. New York : Marcel Dekker Inc., 1994.
12. *Zaky M.T., Tawfik S.M.* Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. № 3. P. 447–451. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.008>
13. *Kiseleva T.P., Tselyutina M.I., Aliev R.R., Skornikova S.A.* Manufacturing of low-pour-point fuels using high-silica zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 7. P. 557–562. <https://doi.org/10.1134/S0965544115070075>
14. *Bengen M.F.* Mein Weg zu den neuen Harnstoff-Einschluß-Verbindungen // Angew. Chem. 1951. V. 63. № 9. P. 207–208. <https://doi.org/10.1002/ange.19510630903>
15. *Marquart J.R., Dellow G.B., Freitas E.R.* Determination of noramlparaffins in petroleum heavy distillates by urea adduction and gas chromatography // Anal. Chem. 1968. V. 40. № 11. P. 1633–1637. <https://doi.org/10.1021/ac60267a002>
16. *White M.A.* Origins of thermodynamic stability of urea: alkane inclusion compounds // Can. J. Chem. 1998. V. 76. № 11. P. 1695–1698. <https://doi.org/10.1139/v98-184>
17. *Hoppe A.* Dewaxing with urea. In: Advances in Petroleum Chemistry and Refining. V. 8. New York: Inter-science Publishers, 1962. P. 193–234.
18. *Matishev V.A., Ben-Takhar N.* Dynamics of adduct formation by hydrocarbons in a fixed bed of crystalline urea // Chem. Tech. Fuels Oil+. 1980. V. 16. P. 303–306. <https://doi.org/10.1007/BF00726618>
19. *Makin E.C., Glass K.I., Middlebrooks C.H., Farrar J.M.* Urea adduction process in semicontinuous fixed bed // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1964. V. 3. № 3. P. 226–229. <https://doi.org/10.1021/i260011a008>
20. *Hassan N.M.* The adsorption of long-chain *n*-paraffin from isooctane solution on crystalline urea // Separations Technology. 1994. V. 4. № 1. P. 62–64. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80007-3](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80007-3)
21. *Mohammed A.-H. A.-K., Yasin S.R.* Dewaxing of distilled oil fraction (400–500°C) using urea // J. of Engineering. 2007. V. 13. № 1. P. 1268–1281.
22. ASTM. Annual Book of Standards. American Soc. for Testing and Materials. USA : WestConshohocken. PA, 2003. Vol. 5.